

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07233469
PUBLICATION DATE : 05-09-95

APPLICATION DATE : 22-02-94
APPLICATION NUMBER : 06024420

APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;

INVENTOR : SASAKI KENICHI;

INT.CL. : C23C 14/34 C04B 35/46 C23C 14/08

TITLE : TARGET, ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF HIGH-REFRACTIVE-INDEX FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a highly productive oxide sintered compact for a sputtering target having a low resistivity and a high content of oxygen by hot-pressing titanium dioxide powder in a nonoxidizing atmosphere and sintering the compact.

CONSTITUTION: The powder of titanium dioxide having 0.05-40 μ m grain diameter is hot-pressed at 1000-1300°C and 50-100kg/cm² in a nonoxidizing atmosphere of Ar, etc., to obtain an oxide sintered compact consisting essentially of TiO_x (1<x<2). A sputtering target having $\leq 10\Omega$ cm resistivity at room temp. and contg. ≥ 35 wt.% oxygen is formed from the sintered compact. A metal oxide other than TiO_x is incorporated, as required, into the target by <50%. The oxide of at least one kind among Cr, Ce, Zr, Y, Nb, Ta, Si, Al and B is preferably used for the metal oxide. DC sputtering is conducted by using the target to form a high-refractive-index uniform transparent film at a high rate.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233469

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34	A	8414-4K		
	N	8414-4K		
C 0 4 B 35/46				
C 2 3 C 14/08	E	8414-4K		
			C 0 4 B 35/ 46	C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-24420

(22) 出願日 平成6年(1994)2月22日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 光井 彰

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 尾山 卓司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 佐々木 健一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ターゲットとその製造方法および高屈折率膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 室温での比抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、酸素含有量が35重量%以上であるところの主成分が TiO_x ($1 < x < 2$) の酸化物焼結体スパッタリングターゲットとその製造方法および該ターゲットを用いた高屈折率膜の製造方法。

【効果】 本発明のターゲットを用いることにより、高屈折率の膜が高速度にしかも安定に生産できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分が TiO_x ($1 < X < 2$)である酸化物焼結体の製造方法において、二酸化チタン粉末を非酸化雰囲気中でホットプレスして焼結することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

【請求項2】主成分が TiO_x である酸化物焼結体スパッタリングターゲットにおいて、室温での比抵抗値が $10 \Omega \text{cm}$ 以下であり、 X が $1 < X < 2$ の範囲であり、かつ、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

【請求項3】 TiO_x 以外の金属酸化物を50重量%未満を含むことを特徴とする請求項2の酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

【請求項4】前記金属酸化物が、クロム、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、珪素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項3の酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

【請求項5】主成分が TiO_x ($1 < X < 2$)である酸化物焼結体スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により高屈折率膜を形成する方法において、該ターゲットが、室温での比抵抗値が $10 \Omega \text{cm}$ 以下であり、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする高屈折率膜の形成方法。

【請求項6】前記ターゲットは TiO_x 以外の金属酸化物を50重量%未満を含むことを特徴とする請求項5の高屈折率膜の形成方法。

【請求項7】前記金属酸化物が、クロム、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、珪素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項6の高屈折率膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高屈折率を有する酸化物透明薄膜をスパッタリング法で形成する場合に用いるターゲット材とその製造方法、およびこのターゲット材を用いて高屈折率膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物薄膜の光学的な応用は、単層の熱線反射ガラスや反射防止膜から始まり、さらに特定の波長の光が選択的に反射あるいは透過するような分光特性が優れるように設計した多層膜系の反射防止コート、反射増加コート、干渉フィルター、偏光膜など多分野にわたっている。また、多層膜の一部に透明導電膜や金属、導電性セラミックス等の導電性や熱線反射などの各種機能をもった膜をはさむことにより、帯電防止や熱線反射、電磁波カットなどの機能をもたせた多層膜が検討されている。

2

【0003】多層膜の分光特性は各層の屈折率と膜厚をパラメータとして光学的設計するが、一般的に、高屈折率膜と低屈折率膜を組み合わせて用いる。優れた光学特性を実現するには、高屈折率膜と低屈折率膜の屈折率の差が大きい方がよく、高屈折率膜として二酸化チタン ($n=2.4$)、二酸化セリウム ($n=2.3$)、三酸化ニオブ ($n=2.1$)、五酸化タンタル ($n=2.1$)などが知られている。また、低屈折率膜としては二酸化珪素 ($n=1.46$)、フッ化マグネシウム ($n=1.38$)などが知られている。これらは、真空蒸着法や塗布法等で成膜できる。しかし、これらの成膜法は、大面積の基板上への均一な成膜は困難であり、建築用ガラスや自動車用ガラスあるいはCRTやフラットディスプレイ等の大面積基板が必要な場合にはスパッタリング法が用いられることが多い。さらに、スパッタリング法の中でも特に直流放電を利用したDCスパッタリング法が大面積の成膜には最適である。

【0004】高屈折率膜には、屈折率が高く、材料費も比較的安価な二酸化チタンが広く用いられているが、これをDCスパッタリング法で成膜する場合、導電性を有する金属Tiターゲットを酸素を含む雰囲気中でスパッタする、いわゆる反応性スパッタリングを用いているのが現状である。しかし、この方法で得られる二酸化チタン薄膜の成膜速度は極めて遅く、このため生産性が悪く、コストが高つくということが製造上の大きな問題となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、二酸化チタンを主成分とした高屈折率の薄膜をDCスパッタリング法で形成する際に、従来有していた成膜速度が極めて遅く生産性が非常に悪いという欠点を解消しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、主成分が TiO_x である酸化物焼結体スパッタリングターゲットにおいて、室温での比抵抗値が $10 \Omega \text{cm}$ 以下であり、 X の範囲が $1 < X < 2$ であり、かつ、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲットとその製造方法を提供するものである。

【0007】本発明は、また、主成分が TiO_x ($1 < X < 2$)である酸化物焼結体スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により高屈折率膜を形成する方法において、該ターゲットが、室温での比抵抗値が $10 \Omega \text{cm}$ 以下であり、酸素含有量が35重量%以上であることを特徴とする高屈折率膜の形成方法を提供するものである。

【0008】本発明のターゲットを用いて、アルゴン雰囲気中あるいはアルゴンと酸素の混合雰囲気中で 1×10^{-1} ～ $1 \times 10^{-3} \text{Torr}$ 程度の真空中でスパッタリン

3

グすると均一な透明膜を高速で成膜できる。より高速成膜を行うため雰囲気中の酸素分圧を低く調節したほうがよいが、本発明のターゲットを用いて透明な膜を作製するには、スパッタ雰囲気中に酸素の供給源となる若干の酸素あるいは水分が必要である。

【0009】しかし、本発明のターゲットを用いた場合、現実的にはスパッタリング装置中に真空ポンプで排出されずに残存した酸素や水分で透明膜を得るための酸素量は十分である。したがって、本発明のターゲットを用いた場合、導入ガスはアルゴンガスだけで十分透明な膜が得られる。

【0010】また、基板となる板ガラスがエアロックチャンパなどを通して連続的に供給され成膜を行うような量産に適した連続式のスパッタリング装置を用いる場合には、必要な酸素や水分はエアロックチャンパを通して供給され、たとえば、導入ガスがアルゴンのみであっても透明な膜が得られる。したがって、本発明のターゲットを用いることにより、スパッタ雰囲気中に反応スパッタリングでは必要である酸素ガスを導入しない、あるいは非常に少なくできるので、従来のTiターゲットを用いる反応スパッタリングに比較して、高い成膜速度が実現できる。

【0011】本発明のターゲットは、導電性を有しているためDCスパッタリング法を用いて成膜でき、大面積にわたり均一で透明な高屈折率の膜を高速で成膜できる。もちろん、本発明のターゲットはRF（高周波）スパッタリング装置を用いて成膜できる。

【0012】本発明のターゲットの室温の比抵抗は、スパッタリング中の放電を安定に行うため、 $10\Omega\text{cm}$ 以下であることが好ましい。比抵抗が $10\Omega\text{cm}$ より大きいと放電が安定しないので好ましくない。酸化チタン（ TiO_2 ： $1 < X < 2$ ）質のターゲットにおいて、ターゲット（焼結体）中の酸素含有量は35重量%以上であることが好ましい。35重量%より小さいと、透明膜を作製するために、雰囲気中の酸素分圧を高くする必要があり、成膜速度が低下するので好ましくない。

【0013】本発明のターゲットにおいて、上記の酸化チタンにチタン以外の金属酸化物を50重量%未満を加えることにより、高速成膜を維持したまま、屈折率や機械的、化学的特性などの膜質を改善できる。

【0014】特に、クロム、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、タンタルの酸化物は比較的高い屈折率を有しており、成膜速度も比較的速いので、これら酸化物を添加することにより、高い屈折率を維持したまま、より高速成膜を実現できる。また、珪素、アルミニウム、ホウ素の酸化物の添加することにより、ターゲットの機械的強度を高くできるため、より高い電力をスパッタ時に投入できるため、実質的にさらに高速の成膜を実現できる。

【0015】本発明のターゲットはたとえば次のように

4

して作製できる。たとえば、酸化チタン質ターゲットの場合、二酸化チタン粉末をホットプレス（高温高圧プレス）して焼結することにより、本発明のターゲットが形成される。この場合、粉末の粒径は $0.05\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ が適当である。なお、ホットプレスの雰囲気は非酸化雰囲気であり、のアルゴンや窒素がターゲット中の酸素含有量を調整できるので好ましい。また、さらにアルゴンや窒素に水素を添加しても差し支えない。

【0016】また、ホットプレスの条件は、特に限定されないが、温度としては、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ が特に好ましい、また、圧力としては $50\sim 100\text{kg/cm}^2$ が好ましい。

【0017】また、たとえば、クロムを含む酸化チタンターゲットの場合、酸化クロム粉末と酸化チタン粉末をたとえばボールミルなどで混合して混合粉末を調製して、前記と同様のホットプレスすることにより本発明のターゲットが形成される。ターゲットはスパッタリング時の割れ等が起こりにくく、銅製のバックングプレートにメタルボンディングしたほうがよい。

【0018】

【作用】本発明のターゲットは、酸化物で構成されているため、スパッタ雰囲気中に反応性スパッタリングでは必要である酸素ガスを導入しないあるいは非常に少なくしても透明膜が形成できる。このため成膜速度の低下の要因と考えられる酸素原子のターゲット表面上への付着を小さくできるので、成膜速度を速くできると考えられる。

【0019】また、酸素分圧が極めて少ない雰囲気中での焼結により、酸化物から雰囲気への酸素の移動が起こり、結果として、酸素欠陥を有する酸化物焼結体を得られ、こうした酸素欠陥を有する構造とすることにより酸化物でありながら導電性を有することとなり、大面積の成膜が可能なDCスパッタリング法が使用できる。

【0020】

【実施例】

【実施例1～7】市販されている高純度の TiO_2 粉末を準備し、カーボン製のホットプレス用型に充填し、アルゴン雰囲気中 $1100^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ で1時間保持の条件でホットプレスを行った。このときのホットプレス圧力は 50kg/cm^2 とした。得られた焼結体の密度、比抵抗を測定した。また、得られた焼結体をメノウ乳鉢で粉砕し、空気中で 1100°C に加熱し、その重量増加を測定した。この空気中での加熱後には粉末が完全に酸化した TiO_2 になっているとして、その重量増加分から、ホットプレス後の焼結体の酸素量を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0021】【実施例8～11および比較例1～2】また、 1200°C でホットプレスした焼結体を直径6インチ、厚さ5mmの寸法に機械加工し、ターゲットを作製した。ターゲットは銅製のバックングプレートにメタル

実施例	ホットプレス 温度 (℃)	焼結体 の密度 (g/cc)	焼結体の 比抵抗 (Ωcm)	焼結体の 酸素含有量 (wt %)
1	1100	3.90	0.35	39.9
2	1150	4.01	0.24	39.9
3	1200	4.10	0.15	39.8
4	1250	4.12	0.14	39.5
5	1300	4.14	0.12	39.0
6	1350	4.17	0.12	38.5
7	1400	4.17	0.12	38.0

【0032】

* * 【表2】

	ターゲット	スパッタガス 酸素割合 (%)	成膜速度 (nm/min)	屈折率
実施例8	TiO ₂	0	50	2.4
実施例9	TiO ₂	10	25	2.4
実施例10	TiO ₂	20	20	2.4
実施例11	TiO ₂	30	10	2.4
比較例1	Ti	30	6	2.4
比較例2	TiO	20	7	2.4

【0033】

※ ※ 【表3】

実施例	添加物	添加物 添加量 (wt %)	焼結体 の密度 (g/cc)	焼結体の 比抵抗 (Ωcm)
12	Cr ₂ O ₃	20	4.40	0.53
13	CeO ₂	20	4.45	0.65
14	Nb ₂ O ₅	20	4.38	0.37
15	Al ₂ O ₃	5	4.05	0.20
16	SiO ₂	5	4.08	0.18

【0034】

40 【表4】

	ターゲット		膜		
	添加物	添加物 添加量 (wt %)	スパッタガス 酸素割合 (%)	成膜速度 (nm/min)	屈折率
17	Cr ₂ O ₃	20	0	60	2.4
18	Cr ₂ O ₃	20	10	30	2.4
19	Cr ₂ O ₃	20	20	20	2.4
20	CeO ₂	20	0	55	2.4
21	CeO ₂	20	10	25	2.4
22	CeO ₂	20	20	15	2.4
23	Nb ₂ O ₅	20	0	60	2.4
24	Nb ₂ O ₅	20	10	30	2.4
25	Nb ₂ O ₅	20	20	20	2.4
26	Al ₂ O ₃	5	0	50	2.4
27	Al ₂ O ₃	5	10	25	2.4
28	Al ₂ O ₃	5	20	20	2.4
29	SiO ₂	5	0	50	2.4
30	SiO ₂	5	10	25	2.4
31	SiO ₂	5	20	20	2.4

【0035】

【発明の効果】上記のことから明らかなように、本発明のスパッタリングターゲットを用いることにより、高屈折率を有する透明膜をDCスパッタリング法において、高速度に成膜できる。また、本発明のターゲットはスパ

ッタ雰囲気中の酸素分圧を少なくできるのでアーキング等の異常放電を少なくできるという効果も有する。したがって、本発明のターゲットを用いることにより、高屈折率の膜が高速度にしかも安定に生産できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 23 C 14/08

識別記号 庁内整理番号
K 8414-4K

F I

技術表示箇所